

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-207332

(43)Date of publication of application : 18.10.1985

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

H01L 33/00

(21)Application number : 59-064039

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 30.03.1984

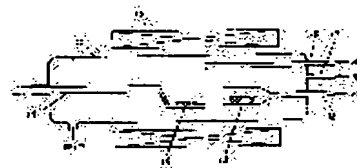
(72)Inventor : KAWABATA TOSHIHARU
FURUIKE SUSUMU
MATSUDA TOSHIO

(54) GROWTH OF GALLIUM NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable to obtain a GaN epitaxial layer of 30 μ m thickness or more having crystallizability of superior quality without generating exfoliation from a substrate by a method wherein growth of the GaN crystal is attained by performing the MOCVD method having small stress at the interface at the first stage, and by performing the CVD method to obtain crystallizability of superior quality at the second stage.

CONSTITUTION: A sapphire single crystal substrate 4 on a carbon susceptor 3 is heated at 950° C according to a high-frequency induction heating coil 2 on the outer peripheral part of a quartz reaction tube 1 having a tube wall cooled by passing cooling water, TMG, H₂, NH₃ are supplied respectively from pipings 5, 6, 7 to make a vapor phase reaction to be performed, and a GaN crystal layer of 5 μ m thickness is obtained on the substrate 4. Then the GaN crystal layer 14 grown according to the MOCVD method on the tip of a control bar 13 is heated to 950° C according to a heater 12 on the outer peripheral part of a quartz reaction tube 11, and NH₃ and N₂ are supplied from pipings 16, 17. Moreover, GaCl formed by introducing HCl from piping 18, and by making to react with Ga15 heated to be held at 850° C is supplied, and a vapor phase reaction is made to be performed to obtain a GaN epitaxial layer of 30 μ m thickness in all on a substrate 14.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

⑧

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-207332

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 L 21/205
33/00

識別記号

庁内整理番号

7739-5F
6666-5F

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウムの成長方法

⑯ 特 願 昭59-64039

⑰ 出 願 昭59(1984)3月30日

⑱ 発 明 者	川 端 敏 治	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	古 池 進	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	松 田 俊 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

窒化ガリウムの成長方法

2、特許請求の範囲

- (1) 結晶基板上への窒化ガリウムの生成過程を有機ガリウム化合物とアンモニアとの反応により行なう第1工程と、ガリウムのハロゲン化合物とアンモニアとの反応により行なう第2工程とをそなえた窒化ガリウムの成長方法。
- (2) 結晶基板がサファイアもしくは炭化ケイ素から選ばれる特許請求の第1項に記載の窒化ガリウムの成長方法。
- (3) 有機ガリウム化合物がトリメチルガリウムもしくはトリエチルガリウムから選ばれる特許請求の第1項に記載の窒化ガリウムの成長方法。
- (4) ガリウムのハロゲン化合物が塩化ガリウム、弗化ガリウムもしくは臭化ガリウムから選ばれる特許請求の第1項に記載の窒化ガリウムの成長方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は結晶基板上に良質の窒化ガリウムのエピタキシャル層を安定に成長する方法に関する。

従来例の構成とその問題点

窒化ガリウム(以下GaNと記す)は直接遷移型の広いバンドギャップを有する半導体で、青色発光素子の材料として有望視されている。

GaNのエピタキシャル成長方法として液相法はガリウム(Ga)溶媒中への窒素(N)の溶解度が小さいため用いられず、通常気相法が採用されている。気相法には有機金属熱分解法(以下MOCVD法と記す)とハライド法(以下CVD法と記す)との2種類がある。MOCVD法はトリメチルガリウム(以下TMGと記す)あるいはトリエチルガリウム(以下TEGと記す)のようなガリウムの有機化合物とアンモニア(以下NH₃と記す)とを気相反応させ、その反応生成物を所定温度に保った基板上に結晶育成するものである。またCVD法は塩化ガリウム(以下GaClと記す)などのガリウムのハロゲン化合物とNH₃とを気相成

長させ、基板上に結晶育成するものである。

GaNのエピタキシャル成長用の基板としては、GaNの大型単結晶が得られないため、通常、サファイア(Al_2O_3)や炭化ケイ素(SiC)が用いられる。基板の結晶面はC面((0001) 面)が用いられる事が多く、C面内のGaNとサファイアとの格子不整合は13.9%であり、GaNと炭化ケイ素との格子不整合は3.3%と大きい。また熱膨張係数もGaNが $5.59 \times 10^{-6}/\text{deg}$ に対してサファイアが $7.3 \times 10^{-6}/\text{deg}$ と大きく異なる。その他の結晶面に関しても、格子間隔と熱膨張係数は同様に大きく異なっている。

このように基板とGaNとのエピタキシャル層格子不整合が大きいため、基板とエピタキシャル層との界面に応力が発生し、エピタキシャル層がある厚さ以上になると、弾性変形だけでは応力を押えきれず組成変形を起し、ミスフィット転位が発生する。また成長温度は約950°Cであり、この温度から室温まで下げることにより熱膨張係数の違いから界面の応力はさらに増大する。

はMOCVD法によるエピタキシャル成長は、大きな核のまわりに結晶が成長し、お互いの結晶粒塊が結合する形で成長が進んで行くため、界面の応力を緩和する結晶となっている。しかし発光素子の発光出力はCVD法で作成したものに比べ約1桁小さい。

このようにCVD法で成長したGaNのエピタキシャル層は良質の結晶性を有するが、基板からはがれやすいため歩留りが極めて悪く、一方、MOCVD法で成長したGaNは、はがれ落ちることはないが、結晶性が悪い。

発明の目的

本発明は結晶基板上に良質の結晶性を有するGaNのエピタキシャル層を安定に育成することの可能なGaNの成長方法を提供するものである。

発明の構成

本発明は要約するに、結晶基板上へのGaNのエピタキシャル成長を有機ガリウム化合物と NH_3 との反応によるMOCVD法で行う第1工程と、ガリウムのハロゲン化物と NH_3 との反応によるCVD

GaNの発光素子を形成する場合、格子不整合の大きい基板の影響を緩和するため、GaNのエピタキシャル層は30 μm 以上の厚さが必要である。しかし厚くなればなるほど界面の応力が大きくなりミスフィット転位が多く発生する。

CVD法により、 GaCl と NH_3 とを反応させ950°Cに保ったサファイア上にGaNのエピタキシャル層を成長させると、7 μm の厚さに達するとミスフィット転位が発生しはじめる。さらに30 μm の厚さに成長して温度を室温まで下げると、界面の応力が大きくなり、エピタキシャル層が基板からほとんどはがれ落ちてしまう。しかし、GaNの結晶そのものは良質であり、はがれなかった領域は、発光素子として青色の強い光を発する。

一方MOCVD法によりTMGと NH_3 を反応させ950°Cに保ったサファイア上にGaNのエピタキシャル層を成長させると15 μm の厚さに達して始めてミスフィット転位が発生する。そして30 μm の厚さに成長して室温まで冷却してもエピタキシャル層ははがれ落ちることはない。このこと

法で行う第2工程とをそなえたGaNの成長方法であり、これにより30 μm 以上の厚さの結晶性の良質の成長層が結晶基板からはがれ落ちることなく得られる。

実施例の説明

以下図面を参照にして本発明の実施例を詳しくのべる。

第1図は本発明の第1工程で使用したMOCVD成長装置の概略断面図である。この装置は冷却水を通して管壁を冷却した石英反応管1の外周部に高周波誘導加熱コイル2を設け、同石英反応管1の内部にはカーボンサセプタ3を設置し、この上にサファイア単結晶基板4を載置して、この基板を950°Cに加熱保持して上方の配管5からTMG、同6から水素(H_2)、同7から NH_3 をそれぞれ供給して気相反応ができるようにしたものである。なお8、9は各フランジ部であり、10はシャフト部である。

反応のキャリアガスとして水素(H_2)を約15 $\frac{\text{分}}{\text{分}}$ 供給しながら反応ガスの NH_3 およびTMGをそれ

それぞれ3ℓ/分および2cc/分の割合で導入する。なおTMGの2cc/分は1ℓ/分のH₂に混合して供給する。この条件下で20分間の反応処理を行なうことによりサファイア基板には5μmの厚さのGaNの結晶層が得られる。

次に第2工程として、上記GaN結晶層の上に成長するCVD成長装置の概略断面図を第2図に示す。この装置は、石英反応管11の外周部に抵抗加熱ヒーター12を設け、同石英反応管11の内部に、操作棒13を設置し、その先端にMOCVD法で成長したGaN結晶層14を載置して950℃に加熱保持して右側の配管15からNH₃、同17から窒素(N₂)を供給する。また配管18から塩化水素ガス(以下HClと記す)を導入して、850℃に加熱保持されたガリウム(Ga)15と反応させ、生成する塩化ガリウム(GaCl)を供給し気相反応ができるようにしたものである。

反応のキャリアガスとして窒素(N₂)を7ℓ/分で供給しながら反応ガスのNH₃およびHClをそれぞれ450cc/分および200cc/分供給する。この条

件下で30分間の反応処理を行う。この反応処理により25μmの厚さのGaN層が成長し、サファイア基板には、合計30μmの厚さのGaNのエピタキシャル層が得られる。

このように成長したGaNのエピタキシャル層は室温まで冷却しても基板からはがれ落ちることなく、発光素子を形成するとCVD法のみで成長した場合と同じ強度の青色の発光が観察される。

本実施例では、結晶基板にサファイアを用いたが、同じ結晶系の炭化ケイ素(SiC)を用いても同様の結果が得られる。さらに、本実施例のうち第1工程のTMGをTEGに代えても、また、第2工程のGaClを、その他のガリウムのハロゲン化合物に代えても同様の結果が得られる。

発明の効果

本発明によれば、GaNの結晶の育成を第1段階として界面の応力の小さいMOCVD法で行い、第2段階として、良質の結晶性が得られるCVD法で行うことにより、良質の結晶性を有する厚さ30μm以上のGaNエピタキシャル層を基板から

はがれることなく得ることができる。そして、この方法で得られたGaN結晶は、青色発光素子用材料として実用性の高いものであり、歩留も高く工業化に有望である。

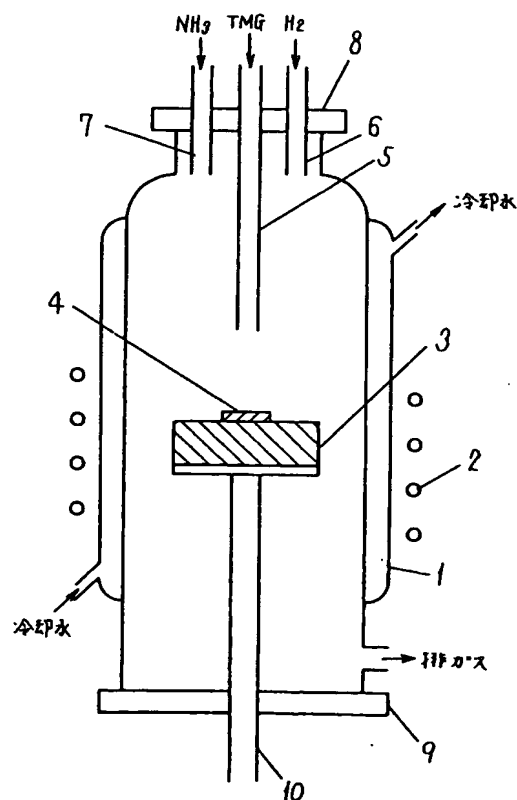
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1工程で用いたMOCVD成長装置の概略断面図、第2図は本発明の第2工程で用いたCVD成長装置の概略断面図である。

1……石英反応管、2……高周波誘導加熱コイル、3……カーボンサセプタ、4……サファイア単結晶基板、5, 6, 7……ガス用配管、8, 9……フランジ部、10……シャフト部、11……石英反応管、12……抵抗加熱ヒーター、13……操作棒、14……サファイア上のGaN結晶層、15……ガリウム(Ga)、16, 17, 18……ガス用配管。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

